

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-346387

(43)Date of publication of application : 03.12.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

F01N 3/10

(21)Application number : 2001-153726

(71)Applicant : ISUZU MOTORS LTD

(22)Date of filing : 23.05.2001

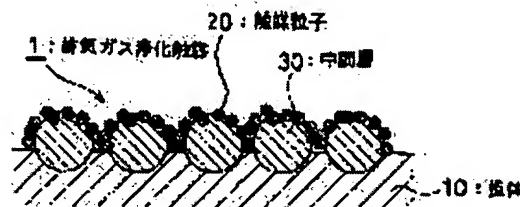
(72)Inventor : NAITO ISAO

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst provided with a catalyst carrier capable of holding a fine catalyst particle shape by suppressing the sintering of catalyst particles and capable of avoiding the deterioration of the catalyst and having excellent durability and high NO<sub>x</sub> cleaning efficiency.

SOLUTION: A nitrogen oxide removing catalyst comprises a composite consisting of perovskite type composite oxide particles represented by the general formula:  $ABO_3$ , wherein at least two kinds of elements selected from the element group consisting of Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ti, Zn, Zr, In, Hf, Ni and Mn are constituent elements A and B, and noble metal catalyst particles formed of at least one kind of a noble metal among Ru, Rh, Pd, Ir, Pt and Au. The exhaust gas cleaning catalyst is constituted by supporting this nitrogen oxide removing catalyst on the intermediate layer formed on the surface of a metal carrier.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the exhaust gas purification catalyst which made the nitrogen-oxides removal catalyst which becomes metal support from the composite of a perovskite-type multiple oxide particle and a precious metal catalyst particle support. Said perovskite-type multiple oxide Calcium (calcium), strontium (Sr), Barium (Ba), a scandium (Sc), an yttrium (Y), a cerium (Ce), Neodymium (Nd), a europium (Eu), a gadolinium (Gd), A terbium (Tb), a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), An erbium (Er), titanium (Ti), zinc (Zn), a zirconium (Zr), The inside of the element group of an indium (In), a hafnium (Hf), nickel (nickel), and manganese (Mn), At least two kinds of elements are formed with the perovskite-type multiple oxide expressed with the  $ABO_3$  grade of the general formula used as the configuration elements A and B. While forming said precious metal catalyst particle with the noble metals of at least one kind of element among the elements of a ruthenium (Ru), a rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), platinum (Pt), and gold (Au) The exhaust gas purification catalyst characterized by having formed the interlayer in the front face of said metal support, and supporting said nitrogen-oxides removal catalyst to this interlayer.

[Claim 2] The exhaust gas purification catalyst according to claim 1 characterized by for said interlayer having formed the diffusion layer between said metal support and catalyst beds, respectively, and having fixed.

[Claim 3] The exhaust gas purification catalyst according to claim 1 or 2 characterized by forming said middle class including at least one kind in a zirconium dioxide, an oxidation praseodymium, cerium oxide, the barium oxide, a titanium dioxide, and a rare-earth-elements oxide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

 DETAILED DESCRIPTION
 

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the exhaust gas purification catalyst which purifies the nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in the exhaust gas of internal combustion engines, such as a diesel power plant, more, this invention makes a perovskite mold multiple oxide at a detail the catalyst for nitrogen-oxides decomposition and adsorption, and relates to the exhaust gas purification catalyst which has the nitrogen-oxides removal catalyst which made the particle front face distribute a noble-metals particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to remove conventionally the nitrogen oxides contained in the exhaust gas discharged from engines, such as mount, precious metal catalysts, such as a three way component catalyst, have been used.

[0003] This three way component catalyst performs the oxidation reaction which consists of mixture of a platinum (Pt)-rhodium (Rh) system or a platinum (Pt)-(palladium Pd)-rhodium (Rh) system, and uses a hydrocarbon (HC) and a carbon monoxide (CO) as water (H<sub>2</sub>O) and a carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with one catalyst at coincidence, and the reduction reaction which uses nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) as nitrogen (N<sub>2</sub>).

[0004] However, since this three way component catalyst has problems, such as reaction temperature and poisoning, upwards and has the property that only the air-fuel ratio window which is the narrow range centering on theoretical air fuel ratio shows a high invert ratio, there is a problem of being inapplicable in the lean burn engine and diesel power plant with a high oxygen density in exhaust gas which performs lean burn (lean combustion).

[0005] Therefore, in official report JP,11-322452,A, JP,11-34730,A, etc., this invention persons made the multiple oxide the catalyst the decomposition to nitrogen oxides, and for adsorption, and have proposed the exhaust gas purge which distributed the noble-metals particle which has a function as an oxidation catalyst in the particle front face and which was equipped with the long lasting nitrogen-oxides removal catalyst in high activity.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although it is necessary to support with the condition that it is uniform to the support of this catalyst in case this nitrogen-oxides removal catalyst is included in an exhaust gas purge, and the specific surface area showing the total surface area of the catalyst per unit mass is high By putting the particulate structure of a catalyst to an elevated temperature at the time of baking at the time of supporting this nitrogen-oxides removal catalyst to metal support, about sintering which is the phenomenon in which specific surface area decreases, as shown in a lifting and drawing 4, there is a problem that the specific surface area of the catalyst 20 supported by support 10 falls.

[0007] Moreover, as shown in the typical block diagram of the front face of drawing 5, in order to spread the component of a catalyst 20 and to form a diffusion layer (catalyst-alumina diffusion layer) 40 between a catalyst bed 20 and alumina layer 10a of the front face of support 10, a part of catalyst 20 deteriorates, therefore a catalysis becomes weak, and there is a problem that NO<sub>x</sub> removal capacity

declines.

[0008] It is forming the interlayer it is made [ interlayer ] in order that this invention's may solve the problem of the above-mentioned conventional technique, and the purpose's has [ interlayer ] compatibility in the both sides of a catalyst and support, and it is hard deteriorating a catalyst component, and it is in offering the exhaust-gas purification catalyst equipped with the catalyst support which can control sintering of a catalyst particle, and can hold detailed catalyst particle shape, and can avoid deterioration of a catalyst which is excellent in endurance and had a high rate of NOx purification.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The exhaust gas purification catalyst for attaining the above purposes It is the exhaust gas purification catalyst which made the nitrogen-oxides removal catalyst which becomes metal support from the composite of a perovskite mold multiple oxide particle and a precious metal catalyst particle support. Said perovskite mold multiple oxide Calcium (calcium), strontium (Sr), Barium (Ba), a scandium (Sc), an yttrium (Y), a cerium (Ce), Neodymium (Nd), a europium (Eu), a gadolinium (Gd), A terbium (Tb), a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), An erbium (Er), titanium (Ti), zinc (Zn), a zirconium (Zr), The inside of the element group of an indium (In), a hafnium (Hf), nickel (nickel), and manganese (Mn), At least two kinds of elements are formed with the perovskite mold multiple oxide expressed with the ABO<sub>3</sub> grade of the general formula used as the configuration elements A and B. While forming said precious metal catalyst particle with the noble metals of at least one kind of element among the elements of a ruthenium (Ru), a rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), platinum (Pt), and gold (Au) An interlayer is formed in the front face of said metal support, and it is characterized by supporting said nitrogen-oxides removal catalyst to this interlayer.

[0010] This interlayer is formed by the matter which the both sides of a nitrogen-oxides removal catalyst and metal support have [ matter ] compatibility, and is hard to deteriorate a nitrogen-oxides removal catalyst component.

[0011] According to this configuration, since the interlayer is prepared between a nitrogen-oxides removal catalyst and metal support, it can prevent that can prevent sintering of a nitrogen-oxides removal catalyst particle, and a nitrogen-oxides removal catalyst deteriorates by contact to metal support.

[0012] Therefore, since both the fall of specific surface area and deterioration of a nitrogen-oxides removal catalyst can be prevented, an exhaust gas purification catalyst with a high nitrogen-oxides elimination factor can be constituted.

[0013] Moreover, in the above-mentioned exhaust gas purification catalyst, it is characterized by for said interlayer having formed the diffusion layer between said metal support and catalyst beds, respectively, and having fixed.

[0014] Furthermore, in the above-mentioned exhaust gas purification catalyst, it is characterized by forming said middle class including at least one kind in a zirconium dioxide (zirconia), an oxidization praseodymium, cerium oxide (Seria), the barium oxide (baryta), a titanium dioxide (titania), and a rare-earth-elements oxide.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the exhaust gas purification catalyst of the gestalt of operation concerning this invention is explained using a drawing.

[0016] Drawing 1 is the mimetic diagram showing the cross section of the support of the exhaust gas purification catalyst of the gestalt of operation of this invention, and drawing 2 is drawing having shown typically the condition on the front face of a catalyst in the hierarchy format.

[0017] [Configuration] Although the nitrogen-oxides removal catalyst 20 which becomes the metal support 10 from the composite of the perovskite mold multiple oxide particle 21 and the precious metal catalyst particle 22 is made to support, an interlayer 30 is formed between this metal support 10 and the nitrogen-oxides removal catalyst 20, and the exhaust gas purification catalyst of this invention is constituted, as shown in drawing 1 .

[0018] This metal support 10 is formed with an iron-chromium-aluminum (Fe-Cr-aluminum) alloy, a

SYTT (Fe-Cu-aluminum-Y) alloy, etc. In the example shown in drawing 2, it is formed with a Fe-20Cr-5aluminum alloy, and alumina layer 10a which is the oxide film of this alloy is formed in the front face of this base material 10.

[0019] This perovskite mold multiple oxide particle 21  $ABO_3$  which uses A and B as a configuration element and uses O as an oxygen element It is expressed with a general formula. etc. -- with the calcium (calcium) of an alkaline earth metal element, strontium (Sr), and barium (Ba) The scandium (Sc) of rare earth elements, an yttrium (Y), a cerium (Ce), neodymium (Nd), a europium (Eu), a gadolinium (Gd), a terbium (Tb), a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), and an erbium (Er) -- or Among the element groups of the titanium (Ti) of a metallic element, zinc (Zn), a zirconium (Zr), an indium (In), a hafnium (Hf), nickel (nickel), and manganese (Mn), by at least two kinds of elements, aforementioned A and B are constituted and it is formed.

[0020] Moreover, the precious metal catalyst particle 22 contains at least one kind of element among a ruthenium (Ru), a rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), platinum (Pt), and gold (Au), and is formed.

[0021] At the example of drawing 2, this perovskite mold multiple oxide 21 and the composite of the precious metal catalyst particle 22 are  $BaPrO_3$ . It is formed.

[0022] Moreover, this interlayer 30 has compatibility in the both sides of the nitrogen-oxides removal catalyst 20 and the metal support 10. It is the matter which does not deteriorate nitrogen-oxides removal catalyst 20 component. And a zirconium dioxide ( $ZrO_2$  : zirconia), Although formed including at least one kind in an oxidization praseodymium ( $PrO_2$ ), the barium oxide ( $BaO$ : baryta), a titanium dioxide ( $TiO_2$  : titania), and a rare-earth-elements oxide In the example shown in drawing 2, the oxidization praseodymium ( $PrO_2$ ) which is one of the rare-earth-elements oxide is adopted.

[0023] As shown in drawing 2, according to this configuration, to alumina layer (oxide film on alloy) 10a on a base material (Fe-20Cr-5aluminum) 10 The middle class (oxidization praseodymium) 30 and a catalyst bed ( $BaPrO_3$ ) 20 are formed. Furthermore, the alumina-oxidization praseodymium layer 15 is formed among this alumina layer 10a and middle class 30, and the oxidization praseodymium diffusion layer (catalyst front face) 25 is formed between the middle class 30 and a catalyst bed 20.

[0024] And according to the inclination structure of the component of this alumina-oxidization praseodymium layer 15 and the oxidization praseodymium diffusion layer 25, fixing with alumina layer 10a and an interlayer 30 and fixing with an interlayer 30 and a catalyst bed 20 are made strong, this catalyst structure is held firmly, and, thereby, the endurance of the exhaust gas purification catalyst 1 is strengthened.

[0025] The [manufacture approach] Next, the manufacture approach is explained.

[0026] First, oxidization praseodymium powder is ground and distributed in an acetylacetone, it covers with an electrophoresis method on the support 10 (base material) made from an iron-chromium-aluminum (Fe-Cr-aluminum) alloy, and the support 10 equipped with the interlayer 30 formed by the oxidization praseodymium is obtained.

[0027] Next, a presentation is  $BaPrO_3$ . To the perovskite mold multiple oxide 21, the nitrogen-oxides removal catalyst 20 which distributed the noble-metals particle 22 of a rhodium (Rh) and (Ir) is compounded, the powder of this catalyst 20 is distributed in an acetylacetone, and a slurry is created so that the ratio of the perovskite mold multiple oxide 21 and a precious metal catalyst 22 may be set to 1:1-2 by the mole ratio.

[0028] The support 10 made from a Fe-Cr-aluminum alloy which covered the interlayer 30 of an oxidization praseodymium is immersed into this slurry, and a catalyst 20 is supported with an electrophoresis method. Then, the exhaust gas purification catalyst 1 which supported the catalyst 20 on the interlayer 30 is acquired by heat treatment.

[0029] And this exhaust gas purification catalyst 1 is dedicated to a reaction container, and it considers as an exhaust gas purge.

[0030] [Measurement result] The exhaust gas purge which has arranged the exhaust gas purification catalyst (example of a comparison) which supported only the catalyst 20, without preparing the exhaust gas purification catalyst (example) and interlayer 20 who formed this interlayer 20 in the reaction

container, respectively is made to react with simulation gas and the exhaust gas of a diesel power plant, respectively, and the result of having measured and compared the nitrogen-oxides elimination factor is shown in drawing 4 .

[0031] According to the measurement result shown in this drawing 4 , in early stages of the reaction, nitrogen-oxides elimination factors are 45% of examples, and 42% of examples of a comparison, and became 39% of examples, and 31% of examples of a comparison after 1,000 hours.

[0032] When this measurement result is seen, it turns out that decline in an elimination factor is hardly seen even if the nitrogen-oxides elimination factor of an example is high and it passes for 1,000 hours compared with the example of a comparison since the early stages of a reaction.

[0033] And the same result was obtained even if it used the perovskite-type multiple oxide compounded using rare earth elements, such as calcium (calcium), titanium (Ti), nickel (nickel), manganese (Mn), a hafnium (Hf), zinc (Zn), an indium (In), a scandium (Sc), and an yttrium (Y).

[0034] Moreover, the result with the same said of the case of the exhaust gas purification catalyst using a zirconium dioxide (zirconia), cerium oxide (Seria), the barium oxide (baryta), the titanium dioxide (titania), and the rare-earth-elements oxide as the middle class was shown.

[0035] According to [Effect], therefore the exhaust gas purification catalyst of the above configuration, since the interlayer 30 is formed between the nitrogen-oxides removal catalyst 20 and the metal support 10, sintering of the nitrogen-oxides removal catalyst particle 20 generated in case the metal support 10 is made to support the nitrogen-oxides removal catalyst 20 can be prevented, and the fall of the specific surface area of a nitrogen-oxides removal catalyst can be prevented.

[0036] Moreover, since it has avoided by the interlayer 30 that the nitrogen-oxides removal catalyst 20 and the metal support 10 contact directly, deterioration of a catalyst 20 can be prevented.

[0037] Therefore, this exhaust gas purification catalyst is excellent in endurance, and turns into an exhaust gas purification catalyst with a high nitrogen-oxides elimination factor.

[0038]

[Effect of the Invention] According to the exhaust gas purification catalyst concerning this invention, the following effectiveness can be done so as explained above.

[0039] Since the interlayer is prepared between a nitrogen-oxides removal catalyst and metal support, in case metal support is made to support a nitrogen-oxides removal catalyst, it can prevent that can prevent sintering of a nitrogen-oxides removal catalyst particle, and a nitrogen-oxides removal catalyst deteriorates by contact to metal support.

[0040] Therefore, since both the fall of the specific surface area of a nitrogen-oxides removal catalyst and deterioration of a nitrogen-oxides removal catalyst can be prevented, it excels in endurance and an exhaust gas purification catalyst with a high nitrogen-oxides elimination factor can be constituted.

---

[Translation done.]

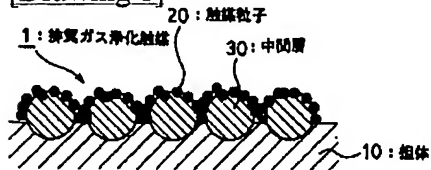
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

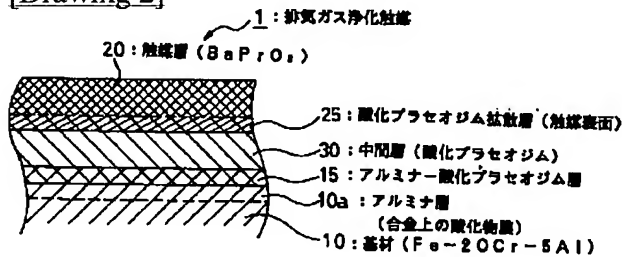
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

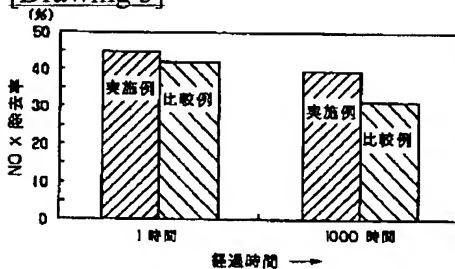
[Drawing 1]



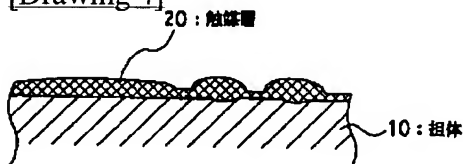
[Drawing 2]



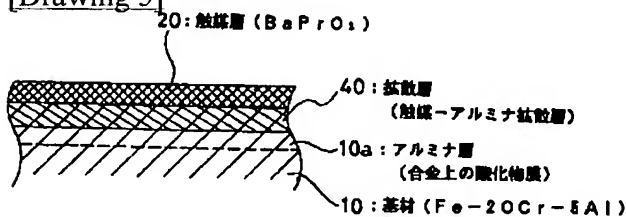
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-346387

(43)Date of publication of application : 03.12.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/58  
B01D 53/94  
F01N 3/10

(21)Application number : 2001-153726

(71)Applicant : ISUZU MOTORS LTD

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : NAITO ISAO

## (54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust gas cleaning catalyst provided with a catalyst carrier capable of holding a fine catalyst particle shape by suppressing the sintering of catalyst particles and capable of avoiding the deterioration of the catalyst and having excellent durability and high NO<sub>x</sub> cleaning efficiency.

**SOLUTION:** A nitrogen oxide removing catalyst comprises a composite consisting of perovskite type composite oxide particles represented by the general formula: ABO<sub>3</sub>, wherein at least two kinds of elements selected from the element group consisting of Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ti, Zn, Zr, In, Hf, Ni and Mn are constituent elements A and B, and noble metal catalyst particles formed of at least one kind of a noble metal among Ru, Rh, Pd, Ir, Pt and Au. The exhaust gas cleaning catalyst is constituted by supporting this nitrogen oxide removing catalyst on the intermediate layer formed on the surface of a metal carrier.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-346387

(P2002-346387A)

(43) 公開日 平成14年12月3日 (2002.12.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/10	A 4 D 0 4 8
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-153726(P2001-153726)

(22) 出願日 平成13年5月23日 (2001.5.23)

(71) 出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72) 発明者 内藤 功

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い

すゞセラミックス研究所内

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一 (外2名)

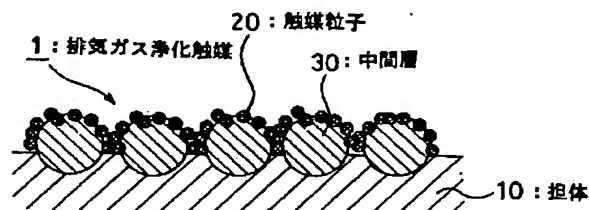
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】触媒粒子のシンタリングを抑制して微細な触媒粒子形状を保持でき、また、触媒の変質を回避できる触媒担持体を備えた、耐久性に優れ、高いNO<sub>x</sub>浄化率を持った排気ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】金属担体に、Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ti, Zn, Zr, In, Hf, Ni, Mnの元素群の内、少なくとも2種類の元素を構成元素AとBとする一般式のABO<sub>3</sub>、等で表されるペロブスカイト型複合酸化物粒子と、Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Auの元素の内、少なくとも1種類の元素の貴金属で形成する貴金属触媒粒子の複合物からなる窒素酸化物除去触媒を、前記金属担体の表面に形成した中間層に担持して構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属担体に、ペロブスカイト型複合酸化物粒子と、貴金属触媒粒子の複合物からなる窒素酸化物除去触媒を担持させた排気ガス浄化触媒であって、前記ペロブスカイト型複合酸化物を、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、インジウム(In)、ハフニウム(Hf)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)の元素群の内、少なくとも2種類の元素を構成元素AとBとする一般式の $ABO_3$ 等で表されるペロブスカイト型複合酸化物で形成し、

前記貴金属触媒粒子を、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)の元素の内、少なくとも1種類の元素の貴金属で形成すると共に、前記金属担体の表面に中間層を形成し、該中間層に前記窒素酸化物除去触媒を担持したことを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記中間層が、前記金属担体と触媒層との間にそれぞれ拡散層を形成し、固着されていることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記中間層を、酸化ジルコニウム、酸化ブラセオジム、酸化セリウム、酸化バリウム、二酸化チタン、希土類元素酸化物の内、少なくとも1種類を含んで形成することを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物( $NO_x$ )を浄化する排気ガス浄化触媒に関するものであり、より詳細には、ペロブスカイト型複合酸化物を、窒素酸化物分解及び吸着用の触媒とし、その粒子表面に貴金属粒子を分散させた窒素酸化物除去触媒を有する排気ガス浄化触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、車載等のエンジンから排出される排気ガスに含まれている窒素酸化物を除去するために、三元触媒等の貴金属触媒が用いられてきた。

【0003】この三元触媒は、白金(Pt)-ロジウム(Rh)系や白金(Pt)-パラジウム(Pd)-ロジウム(Rh)系の混合物で構成され、一つの触媒で同時に、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)を水( $H_2O$ )、二酸化炭素( $CO_2$ )にする酸化反応と、窒素酸化物( $NO_x$ )を窒素( $N_2$ )にする還元反応を行うも

のである。

【0004】しかしながら、この三元触媒は、反応温度や被毒等の問題がある上に、理論空燃比を中心とした狭い範囲である空燃比ウインドでのみ高い転化率を示すという特性があるため、リーンバーン(希薄燃焼)を行うような、排ガス中の酸素濃度が高い、リーンバーンエンジンやディーゼルエンジンには適用できないという問題がある。

【0005】そのため、本発明者らは、公報特開平11-322452号公報や特開平11-34730号公報等において、複合酸化物を窒素酸化物に対する分解及び吸着用の触媒とし、その粒子表面に酸化触媒としての機能を持つ貴金属粒子を分散させた、高活性で長寿命の窒素酸化物除去触媒を備えた排気ガス浄化装置を提案している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この窒素酸化物除去触媒は、排気ガス浄化装置に組込む際に、この触媒の担体に、均一で、かつ、単位質量当たりの触媒の全表面積を表す比表面積が高い状態で担持する必要があるが、この窒素酸化物除去触媒を、金属担体に担持する際の焼き付け時に、触媒の粒子構造が高温に曝されることによって比表面積が減少する現象であるシンタリングを起こし、図4に示すように、担体10に担持された触媒20の比表面積が低下するという問題がある。

【0007】又、図5の表面の模式的な構成図に示すように、触媒20の成分が拡散して、触媒層20と担体10の表面のアルミナ層10aとの間に拡散層(触媒-アルミナ拡散層)40を形成するために、触媒20の一部が変質し、そのために、触媒作用が弱くなり、 $NO_x$ 除去能力が低下するという問題がある。

【0008】本発明は、上述の従来技術の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、触媒と担体の双方に親和性があり、かつ触媒成分を変質させ難い中間層を形成することで、触媒粒子のシンタリングを抑制して微細な触媒粒子形状を保持でき、また、触媒の変質を回避できる触媒担持体を備えた、耐久性に優れ、高い $NO_x$ 浄化率を持った排気ガス浄化触媒を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】以上のような目的を達成するための排気ガス浄化触媒は、金属担体に、ペロブスカイト型複合酸化物粒子と、貴金属触媒粒子の複合物からなる窒素酸化物除去触媒を担持させた排気ガス浄化触媒であって、前記ペロブスカイト型複合酸化物を、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(H

o)、エルビウム(Er)、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、インジウム(In)、ハフニウム(Hf)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)の元素群の内、少なくとも2種類の元素を構成元素AとBとする一般式の $ABO_3$ 等で表されるペロブスカイト型複合酸化物で形成し、前記貴金属触媒粒子を、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)の元素の内、少なくとも1種類の元素の貴金属で形成すると共に、前記金属担体の表面に中間層を形成し、該中間層に前記窒素酸化物除去触媒を担持したことを特徴とする。

【0010】この中間層は、窒素酸化物除去触媒と金属担体の双方に親和性があり、かつ窒素酸化物除去触媒成分を変質させ難い物質で形成される。

【0011】この構成によれば、窒素酸化物除去触媒と金属担体との間に中間層を設けているので、窒素酸化物除去触媒粒子のシンタリングを防止でき、また、窒素酸化物除去触媒が金属担体との接触により変質するのを防止できる。

【0012】そのため、比表面積の低下と、窒素酸化物除去触媒の変質を共に防止できるので、高い窒素酸化物除去率を持つ排気ガス浄化触媒を構成することができる。

【0013】また、上記の排気ガス浄化触媒において、前記中間層が、前記金属担体と触媒層との間にそれぞれ拡散層を形成し、固着されていることを特徴とする。

【0014】更に、上記の排気ガス浄化触媒において、前記中間層を、酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化ブラセオジウム、酸化セリウム(セリア)、酸化バリウム(バリタ)、二酸化チタン(チタニア)、希土類元素酸化物の内、少なくとも1種類を含んで形成することを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて、本発明に係る実施の形態の排気ガス浄化触媒について説明する。

【0016】図1は本発明の実施の形態の排気ガス浄化触媒の担体の断面を示す模式図であり、図2はその触媒表面の状態を模式的に階層形式で示した図である。

【0017】〔構成〕本発明の排気ガス浄化触媒は、金属担体10に、ペロブスカイト型複合酸化物粒子21と、貴金属触媒粒子22の複合物からなる窒素酸化物除去触媒20を担持させたものであるが、図1に示すように、この金属担体10と窒素酸化物除去触媒20との間に中間層30を設けて構成される。

【0018】この金属担体10は、鉄-クロム-アルミニウム(Fe-Cr-Al)合金やSYTT(Fe-Cu-Al-Y)合金等で形成される。図2に示す例では、Fe-20Cr-5Al合金で形成され、この基材10の表面にこの合金の酸化物膜であるアルミナ層10

aが形成されている。

【0019】このペロブスカイト型複合酸化物粒子21は、AとBを構成元素とし、Oを酸素元素とする、 $ABO_3$ 等の一般式で表され、アルカリ土類金属元素のカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)と、希土類元素のスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)と、若しくは、金属元素のチタン(Ti)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、インジウム(In)、ハフニウム(Hf)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)の元素群の内、少なくとも2種類の元素で、前記のAとBを構成して形成される。

【0020】また、貴金属触媒粒子22はルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)の内、少なくとも1種類の元素を含有して形成される。

【0021】図2の例では、このペロブスカイト型複合酸化物21と貴金属触媒粒子22の複合物は、 $BaPrO_3$ で形成されている。

【0022】また、この中間層30は、窒素酸化物除去触媒20と金属担体10の双方に親和性があり、かつ窒素酸化物除去触媒20成分を変質させない物質であり、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ : ジルコニア)、酸化ブラセオジウム( $PrO_3$ )、酸化バリウム( $BaO$ : バリタ)、二酸化チタン( $TiO_2$ : チタニア)、希土類元素酸化物の内、少なくとも1種類を含んで形成するが、図2に示す例では、希土類元素酸化物の一つである酸化ブラセオジウム( $PrO_3$ )を採用している。

【0023】この構成によれば、図2に示すように、基材(Fe-20Cr-5Al)10の上のアルミナ層(合金上の酸化物膜)10aに、中間層(酸化ブラセオジウム)30と触媒層( $BaPrO_3$ )20とが形成されており、更に、このアルミナ層10aと中間層30との間にアルミナ-酸化ブラセオジウム層15が形成され、また、中間層30と触媒層20との間には酸化ブラセオジウム拡散層(触媒表面)25が形成される。

【0024】そして、このアルミナ-酸化ブラセオジウム層15と酸化ブラセオジウム拡散層25の成分の傾斜構造により、アルミナ層10aと中間層30との固着、及び、中間層30と触媒層20との固着を堅固なものとし、この触媒構造を強固に保持しており、これにより、排気ガス浄化触媒1の耐久性が強化されている。

【0025】〔製造方法〕次に、製造方法について説明する。

【0026】まず、酸化ブラセオジウム粉末をアセチルアセトン中で粉碎及び分散させ、電気泳動法により鉄-クロム-アルミニウム(Fe-Cr-Al)合金製の担持

体（基材）10上に被覆し、酸化プラセオジムで形成される中間層30を備えた担持体10を得る。

【0027】次に、組成がBaPrO<sub>3</sub>のペロブスカイト型複合酸化物21に、ペロブスカイト型複合酸化物21と貴金属触媒22の比率がモル比で1:1~2となるように、ロジウム(Rh)、(Ir)の貴金属粒子22を分散させた窒素酸化物除去触媒20を合成し、この触媒20の粉末をアセチルアセトン中に分散して、スラリーを作成する。

【0028】このスラリー中に酸化プラセオジムの中間層30を被覆したFe-Cr-Al合金製の担持体10を浸漬し、電気泳動法により触媒20の担持を行う。その後、熱処理により、触媒20を中間層30上に担持した排気ガス浄化触媒1を得る。

【0029】そして、この排気ガス浄化触媒1を反応容器に納め、排気ガス浄化装置とする。

【0030】〔計測結果〕この中間層20を設けた排気ガス浄化触媒（実施例）と中間層20を設けずに触媒20のみを担持した排気ガス浄化触媒（比較例）をそれぞれ反応容器に配置した排気ガス浄化装置を、それぞれ、模擬ガスとディーゼルエンジンの排気ガスと反応させて、窒素酸化物除去率を測定し、比較した結果を図4に示す。

【0031】この図4に示す測定結果によれば、窒素酸化物除去率は、反応初期では、実施例45%、比較例42%であり、1,000時間後では実施例39%、比較例31%となった。

【0032】この測定結果を見ると、実施例は、反応初期から比較例に比べ、窒素酸化物除去率が高く、また、1,000時間経過しても除去率の低下が殆ど見られないことが分かる。

【0033】そして、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、ハフニウム(Hf)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)と、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)等の希土類元素を用いて合成したペロブスカイト型複合酸化物を用いても同様な結果が得られた。

【0034】また、中間層として、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化セリウム（セリア）、酸化バリウム（バリタ）、二酸化チタン（チタニア）、希土類元素酸化物を用いた排気ガス浄化触媒の場合も同様の結果を示した。

【0035】〔効果〕従って、以上の構成の排気ガス浄化触媒によれば、窒素酸化物除去触媒20と金属担体1

0との間に中間層30を設けているので、窒素酸化物除去触媒20を金属担体10に担持させる際に発生する窒素酸化物除去触媒粒子20のシンタリングを防止でき、窒素酸化物除去触媒の比表面積の低下を防止できる。

【0036】また、窒素酸化物除去触媒20と金属担体10とが直接接触するのを中間層30により回避しているので、触媒20の変質を防止できる。

【0037】そのため、この排気ガス浄化触媒は耐久性に優れ、高い窒素酸化物除去率を持った排気ガス浄化触媒となる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る排気ガス浄化触媒によれば、次のような効果を奏することができる。

【0039】窒素酸化物除去触媒と金属担体との間に中間層を設けているので、窒素酸化物除去触媒を金属担体に担持させる際に、窒素酸化物除去触媒粒子のシンタリングを防止でき、また、窒素酸化物除去触媒が金属担体との接触により変質するのを防止できる。

【0040】そのため、窒素酸化物除去触媒の比表面積の低下と、窒素酸化物除去触媒の変質を共に防止できるので、耐久性に優れ、高い窒素酸化物除去率を持つ排気ガス浄化触媒を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の排気ガス浄化触媒の担体の表面を示す触媒担持体の模式的な断面図である。

【図2】図1の担体の表面の模式的な構成断面図である。

【図3】本発明に係る中間層を形成した排気ガス浄化触媒（実施例）と中間層無しの排気ガス浄化触媒（比較例）のNO<sub>x</sub>除去率の経時変化を示す図である。

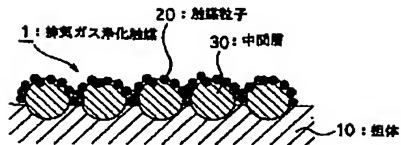
【図4】従来技術の排気ガス浄化触媒の担体の表面を示す模式的な断面図である。

【図5】図4の担体の表面の模式的な構成断面図である。

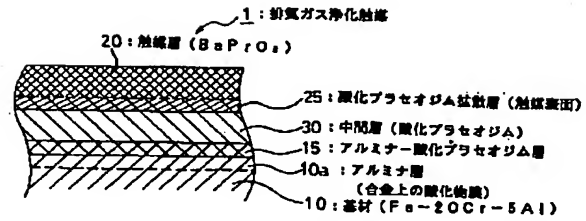
【符号の説明】

- 1 排気ガス浄化触媒
- 10 基材（金属担体）
- 10a アルミナ層（金属担体）
- 15 アルミナー酸化プラセオジム層
- 20 触媒層（NO<sub>x</sub>除去触媒）
- 25 酸化プラセオジム拡散層
- 30 中間層

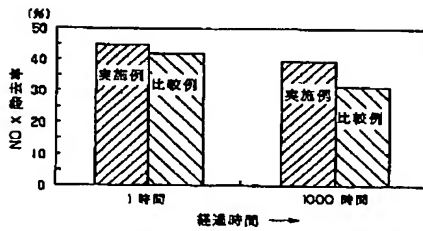
【図1】



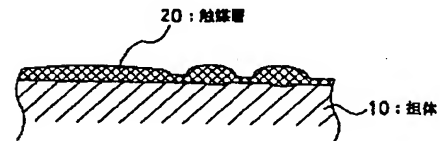
【図2】



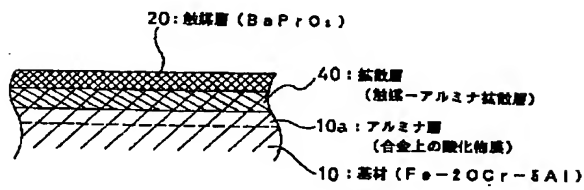
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3G091 AB06 BA07 BA14 GA00 GB03W  
GB04W GB05W GB06W GB07W  
GB10W  
4D048 AA06 AB03 BA02X BA07Y  
BA08Y BA15X BA16Y BA17Y  
BA18X BA19Y BA28Y BA30Y  
BA31Y BA32Y BA33X BA34Y  
BA38Y BA39X BA41X BA42X  
BB16 EA04  
4G069 AA03 BA04A BA05A BA17  
BA18 BB02A BB06A BB06B  
BC09A BC12A BC13A BC13B  
BC18A BC33A BC35A BC39A  
BC40A BC43A BC44A BC44B  
BC50A BC51A BC52A BC62A  
BC68A BC69A BC70A BC71A  
BC71B BC72A BC74A BC74B  
BC75A CA03 CA10 CA13  
EC23 EC28